# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/27636 C08K 5/521, C08L 83/04 **A1** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. September 1996 (12.09.96) (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00837 (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, (22) Internationales Anmeldedatum: 1. März 1996 (01.03.96) PT, SE). (30) Prioritätsdaten: 195 07 416.5 V Veröffentlicht 3. März 1995 (03.03.95) DE Mit internationalem Recherchenbericht. (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIEBE, Robert [DE/DE]; Walter-Flex-Strasse 20, D-51373 Leverkusen (DE). WE-BER, Wilhelm [DE/DE]; Heinrich-von-Kleist-Strasse 10, D-51373 Leverkusen (DE). SOCKEL, Karl-Heinz [DE/DE]; Elisenstrasse 13, D-51373 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

- (54) Title: CONDENSATION CROSS-LINKING POLYSILOXANE MASSES, A PROCESS FOR PREPARING THE SAME AND SURFACE-MODIFIED FILLERS
- (54) Bezeichnung: KONDENSATIONSVERNETZENDE POLYSILOXANMASSEN, EIN HERSTELLUNGSVERFAHREN UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE FÜLLSTOFFE

#### (57) Abstract

Condensation cross-linking polysiloxane masses contain at least one cross-linkable polysiloxane, at least one basic filler, at least one phosphorus compound, at least one alkoxysilane cross-linking agent, at least one organometallic compound and if required other auxiliary substances. Also disclosed is a process for preparing these polysiloxane masses, their use, surface-modified fillers and their use.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, mindestens einen basischen Füllstoff, mindestens eine Phosphorverbindung, mindestens einen Alkoxysilanvernetzer, mindestens eine metallorganische Verbindung und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung, oberflächenmodifizierte Füllstoffe und deren Verwendung.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM AT AU BB BE BF BG BJ BR CA CF CG CH CI CM CN CS CZ DE DK EE ES FI FR GA	Armenien Osterreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Benin Belarus Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Tschechoslowakei Tschechische Republik Deutschland Dānemark Estland Spanien Finnland Frankreich Gabon	GB GE GN GR HU IE IT JP KE KG KP KZ LI LK LU LV MC MD MG ML MN MR MW	Vereinigtes Königreich Georgien Guinea Griechenland Ungarn Irland Italien Japan Kenya Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Republik Korea Rasachstan Liechtenstein Sri Lanka Liberia Litauen Luxemburg Lettland Monaco Republik Moldau Madagaskar Mali Mongolei Mauretanien Malawi	MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SN SZ TD TG TJ TT UA UG US UZ VN	Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Singapur Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tschad Togo Tadschikistan Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerik Usbekistan
--	--	--	--	--	--

KONDENSATIONSVERNETZENDE POLYSILOXANMASSEN, EIN HERSTELLUNGSVERFAHREN UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE FÜLLSTOFFE

5

10

15

20

25

30

Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, mindestens einen basischen Füllstoff, mindestens eine Phosphorverbindung, mindestens einen Alkoxysilanvernetzer, mindestens eine metallorganische Verbindung und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung, oberflächenmodifizierte Füllstoffe und deren Verwendung.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanmassen, im folgenden RTV-1 (Raumtemperatur vulkanisierende 1 Komponenten) Alkoxysysteme genannt, sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerfähige Massen, die unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit und unter Abspaltung von Alkoholen zu Elastomeren aushärten.

Produkte dieser Art wurden schon vor langer Zeit beschrieben und sind für den Einsatz als Dichtstoffe im Markt etabliert. Aus US-A-3 294 739, US-A-3 161 614 und US-A-3 494 951 ist die Herstellung solcher Massen aus OH- oder Alkoxy terminierten Polysiloxanen, gegebenenfalls unreaktiven Polysiloxanweichmachern, Alkoxysilanvernetzern, Katalysatoren, Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen, bekannt.

Durch die Verwendung von Füllstoffen können die Materialkosten von RTV-1 Massen deutlich gesenkt werden. Die Füllstoffe dienen aber nicht nur zur Verbilligung der Massen, sondern beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften der RTV-1 Alkoxy Systeme. Die Konzentration und die Zusammensetzung der verwendeten Füllstoffe ist entscheidend für die rheologischen Eigenschaften der unvulkanisierten Massen, wie Standfestigkeit und Fließverhalten. Weiterhin sind sie wesentlich für die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Vulkanisate, wie Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Elastizitätsmodul. Für RTV-1 Massen werden als Füllstoffe beispielsweise sehr häufig Kreiden verwendet. Gemahlene Naturkreide wird in der Regel zusammen mit pyrogener Kieselsäure eingesetzt. Die Kieselsäure ist in dieser Kombination erforderlich, wenn standfeste Massen erhalten werden sollen. Als Alternative können gefällte Kreiden verwendet werden. Diese Kreiden können ebenfalls mit Kieselsäure und auch mit Naturkreide kom-

5

10

15

20

25

30

- 2 -

biniert werden. Sie ergeben aber bei ausreichender Konzentration auch ohne Kieselsäure genügend standfeste Massen. Diese zeichnen sich durch hohe Reißfestigkeit und Bruchdehnung sowie gute Haftung aus und sind daher für die typischen Anwendungen im RTV-1 Bereich, beispielsweise als Dichtstoffe, sehr gut geeignet.

Die Verwendung von Füllstoffen in RTV-1 Massen, insbesondere beim Einsatz in höheren Konzentrationen, kann zu einem starken Viskositätsanstieg führen. Die hohe Viskosität kann Schwierigkeiten bei der Herstellung der Massen bereiten, aber auch ihre Verarbeitung beeinträchtigen. Außerdem steigt bei hohen Füllgraden der Elastizitätsmodul der ausgehärteten Dichtstoffe an und die Bruchdehnung wird verkürzt. Gerade die Verwendung gefällter Kreiden kann zu sehr hohen Elastizitätsmodulen führen, die für den Einsatz der RTV-1 Alkoxy Systeme als Dichtstoffe unerwünscht sind. Ein weiterer Nachteil, der sich aus der Verwendung der Füllstoffe, beispielsweise der Kreiden und insbesondere der gefällten Kreiden in RTV-1 Alkoxy Systemen ergeben kann, ist eine verminderte Lagerfähigkeit der unvulkanisierten Pasten. Lagert man RTV-1 Produkte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und entnimmt von Zeit zu Zeit Proben, kann in Abhängigkeit von der Lagerzeit die Vernetzungsfähigkeit abnehmen. Die Massen verändern sich bis hin zum völligen Ausbleiben der Vernetzung unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit. RTV-1 Alkoxy Systeme, weisen generell kürzere Lagerfähigkeit auf als andere RTV-1 Massen, so daß diese deswegen nur begrenzt einsetzbar

Es sind einige Additive für verschiedene Vernetzungssysteme zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften hochgefüllter RTV-1 Polysiloxanmassen bekannt. Über den rheologischen Einfluß und die Veränderung der Einarbeitbarkeit von Füllstoffen hinaus verändern sie auch die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate. In der Regel senken sie den Elastizitätsmodul. Durch den Zusatz solcher Hilfsstoffe können jedoch weitere wichtige Eigenschaften der Produkte beeinflußt werden. So kann beispielsweise eine Verkürzung der Lagerfähigkeit der unvulkanisierten Massen oder aber auch eine Verschlechterung der Hafteigenschaften auftreten

Als geeignete Additve sind aus EP-A-314313 und EP-A-314314 Sulfonsäuren bekannt, insbesondere die Dodecylbenzolsulfonsäure bzw. ihre Salze. Diese sulfonsäurehaltigen RTV 1 Alkoxy Systeme weisen niedrige Elastizitätsmodule der Vul-

10

15

20

kanisate auf, jedoch ist die Lagerfähigkeit der unvulkanisierten Produkte, die ohne den Zusatz der Sulfonsäure relativ gering ist, bei Zugabe der Dodecylbenzolsulfonsäure nicht verbessert.

In DE-A-2007002 werden veretherte oder veresterte Polyglykole in gefüllten kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen verwendet. Diese Produkte werden unter Verwendung verschiedener Silanvernetzer mit mindestens einem Stickstoffatom im Molekül hergestellt, wie z.B. Oximo-, Amino- oder Aminoxysilanvernetzern. In DE-A-2 653 499 werden Phosphorsäureester in Kombination mit den gleichen Vernetzern beschrieben. Geeignete Additive für Alkoxysysteme, die ein niedriges Elastizitätsmodul und eine gute Lagerfähigkeit aufweisen, sind nicht bekannt.

Es bestand also die Aufgabe, gefüllte RTV-1 Alkoxy Systeme zu entwickeln, die ein niedriges Elastizitätsmodul und eine hohe Bruchdehnung besitzen und die im unvulkanisierten Zustand eine gute Lagerfähigkeit aufweisen. Zudem sollten diese über eine gute Haftung des gehärteten Materials auf vielen Substraten verfügen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die bekannten Nachteile hochgefüllter Polysiloxanmassen, die bei Raumtemperatur unter dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit härten und die als Spaltprodukte Alkohole freisetzen, weitestgehend behoben werden können, wenn den Massen als Additive Phosphorsäureester und/oder Polyphosphorsäureester zugesetzt werden. Durch diese Additive werden sowohl die mechanischen Vulkanisateigenschaften der RTV 1 Alkoxy-Systeme als auch ihre Lagerfähigkeit im unvulkanisierten Zustand nachhaltig verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend

a) mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, das endständig als reaktionsfähigen Rest mindestens eine der folgenden Gruppen enthält

$$-O-SiR^{1}_{2}OH$$
,  $-O-SiR^{1}(OR^{2})_{2}$ ,  $-O-Si(OR^{2})_{3}$ ,

wobei

- $R^1$  gegebenenfalls substituierte  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl- oder  $C_2$ - $C_8$ -Alkenylreste und
- R<sup>2</sup> gegebenenfalls substituierte lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyloder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyalkylreste bedeuten,
- 5 und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können,

- b) mindestens einen basischen Füllstoff und gegebenenfalls weitere Füllstoffe,
- c) mindestens eine Phosphorverbindung aus der Gruppe der Orthophosphorsäureester der folgenden Formel I

mit

15

n = 0, 1 oder 2 und

 $R^3$  = ein gegebenenfalls substituierter linearer oder verzweigter  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl-, -Acyl-,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl- oder -Alkoxyalkyl-,  $C_5$ - $C_{14}$ -Cycloalkyl- oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylrest oder ein Triorganosilyl- oder Diorganoalkoxysilylrest, der innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann,

und/oder der Ester der Polyphosphorsäure,

d) mindestens ein Alkoxysilanvernetzer der Formel

20 
$$R_{x}^{1} Si(OR^{2})_{4-x}$$
,

wobei

x = 0 und 1, und  $R^1$  und  $R^2$  innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können.

10

15

25

- e) mindestens eine metallorganische Verbindung, und
- f) gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, wie z.B. Weichmacher, Haftmittel, Stabilisatoren, Pigmente, Fungizide u.a..

Vernetzungsfähige Polysiloxane a) im Sinne der Erfindung sind Polydiorganosiloxane, vorzugsweise Polydimethylsiloxane, wobei gegebenenfalls die Methylgruppen teilweise durch Vinyl-, Phenyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder Halogenalkylgruppen ersetzt sein können. Die Polydimethylsiloxane sind im wesentlichen linear, können jedoch geringe Anteile an verzweigend wirkender Organosiloxyeinheiten enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besitzt das vernetzungsfähige Polysiloxan a) eine Viskosität zwischen 0,1 und 1000 Pas, vorzugsweise zwischen 10 und 500 Pas. Zudem kann das vernetzungsfähige Polydiorganosiloxan a) partiell durch unreaktive Reste, wie beispielsweise Trimethylsiloxyreste, substituiert sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die reaktionsfähigen Reste der Polysiloxane

# -O-Si(R1)2OH-Gruppen mit

 $R^1$  = gegebenenfalls substituierter  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl- oder  $C_2$ - $C_8$ -Alken-ylrest, worin  $R^1$  innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann.

Der Begriff substituiert schließt alle gängigen Substituenten, wie z.B. Halogen, NO<sub>2</sub>, Amin, Alkoxy etc. ein.

Die basischen Füllstoffe b) sind beispielsweise gefällte oder gemahlene Kreide, Metalloxide, -sulfate, -silicate, -hydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate. Weitere Füllstoffe sind z.B. verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe, wie z.B. pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Ruß oder Quarzmehl. Sowohl die basischen Füllstoffe als auch die weiteren verstärkenden oder nichtverstärkenden Füllstoffe können gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein. Besonders bevorzugt sind als basische Füllstoffe b) gefällte oder gemahlene Kreiden. Bei Komponente b) kann es sich auch um Gemische von Füllstoffen handeln.

Die erfindungsgemäßen Phosphorverbindungen c) sind Ester der Ortho- und Polyphosphorsäure bzw. Gemische davon. Die Ester der Orthophosphorsäure werden durch die folgende allgemeine Formel beschrieben:

$$O=P(OR^3)_{3-n}(OH)_n$$
,

5 worin

10

15

20

n = 0, 1 oder 2 und

die Bedeutung von einem gegebenenfalls substituierten linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, -Acyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl- oder -Alkoxyalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkyl- oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest oder ein Triorganosilyl- oder Diorganoalkoxysilylrest hat, und R<sup>3</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Phosphorverbindung c) ein Ester der Orthophosphorsäure der Formel I in der  $R^3$  mindestens einem gegebenenfalls substituierten linearen oder verzweigten  $C_4$ - $C_{30}$ -Alkylrest entspricht. Für den Fall, daß n=0 ist, entspricht  $R^3$  mindestens einem Triorganosilyl- oder Diorganosilylrest.

Beispiele für erfindungsgemäße Phosphorsäureester c) sind primäre und sekundäre Ester der Orthophosphorsäure sowie deren Gemische, wie Di-(2-ethylhexyl)-phosphat, Dihexadecylphosphat, Diisononylphosphat, Mono-isodecylphosphat, Mono-(2-ethylhexyl)-phosphat und Tris(trimethylsilylphosphat).

Komponente c) kann ebenfalls ein Ester von Polyphosphorsäure oder ein Gemisch aus mehreren Polyphosphorsäureestern sein. Geeignet sind ebenfalls Salze der Ortho- und Polyphosphorsäurepartialester, wie z.B. Alkalimetallsalze.

Silanvernetzer d) in den erfindungsgemäßen Polysiloxanmassen sind Alkoxysilane

der allgemeinen Formel

$$R^1_{x} Si(OR^2)_{4-x}$$
,

mit

15

x = 0 und 1,

- R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alken-ylreste und
- gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>
  Alkyl- oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyalkylreste, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> innerhalb des

  Moleküls gleich oder verschieden sein können,

oder deren Gemische.

Bevorzugte Alkoxysilane sind Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltri-(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan. Bevorzugt sind Methyl- und Vinyltrimethoxysilan. Komponente d) kann ebenfalls ein Teilhydrolysat der Alkoxysilanvernetzer sein.

Als metallorganische Verbindungen e) sind alle nach dem Stand der Technik in kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen gebräuchlichen Katalysatoren geeignet. Besonders bevorzugt sind organische Titan- und Zinnverbindungen. In Kombination mit organischen Zinnverbindungen werden bevorzugt vernetzungsfähige Polysiloxane a) mit den reaktionsfähigen Resten

$$-O-SiR^1(OR^2)_2$$
,  $-O-Si(OR^2)_3$ 

eingesetzt, wobei die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die schon zuvor genannte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Zinnverbindungen sind z.B. Diorganozinndicarboxylate, wie Dibutylzinnlaurat und Dioctylzinnmaleat sowie Lösungen von Diorganozinnoxiden in Kieselsäureestern. Bevorzugte Titanverbindungen sind beispielsweise Alkyltitanate, wie Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat und chelatisierte Titanverbindungen, wie Diisobutyl-bisacetessigsäureethylester-titanat, Diisopropylbis(acetylacetonat)titanat oder Diisopropylbis(ethylacetoacetat)titanat.

Zusatz- und Hilfsstoffe f) im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise Weichmacher, Haftmittel, Pigmente und Fungizide.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Hilfsstoffe f), Siliconweichmacher, wie z.B. Polydimethylsiloxane mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 0,1 bis 5 Pas, Haftmittel, wie z.B. organofunktionelle Silane der Formeln:

5 
$$X-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OR^2)_3$$

mit 
$$X=$$
 -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>

R<sup>2</sup> in der schon zuvor genannten Bedeutung.

Die erfindungsgemäßen Siliconmassen bestehen vorzugsweise aus

10 100 Gew.-Teilen a),

10 bis 250 Gew.-Teilen b),

0,1 bis 25 Gew.-Teilen c),

1 bis 30 Gew.-Teilen d)

0,1 bis 20 Gew.-Teilen e) sowie

15 0 bis 240 Gew.-Teilen f).

Die Summe der Hilfs- und Zusatzstoffe f) weist dabei vorzugsweise folgende Zusammensetzung auf:

0-100 Gew.-Teile Weichmacher,

0-20 Gew.-Teile Haftmittel,

20 0-100 Gew.-Teile Pigmente,

0-20 Gew.-Teile Fungizide,

wobei die Summe aller Komponenten f) in der Mischung höchstens 240 Gew-Teile ergibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polysiloxanmassen, wonach die Komponenten a) bis f) unter

10

15

20

Ausschluß von Feuchtigkeit vermischt werden. Bevorzugt werden die Komponenten a), b) und c) vorgelegt und anschließend die weiteren Komponenten zudosiert.

Die erfindungsgemäßen Phosphorverbindungen c) werden vorzugsweise im Verlauf der Herstellung der Polysiloxanmassen in die Massen eingearbeitet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden in einem vorgelagerten Arbeitsgang die basischen Füllstoffe b) und die Phosphorverbindung c) gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, vermischt. Als geeignete Lösungsmittel können z.B. Wasser, polare oder apolare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole und aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, Verwendung finden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zudem oberflächenmodifizierte Füllstoffe, erhältlich durch die Umsetzung von mindestens einem basischen Füllstoff b) mit mindestens einer Phosphorverbindung c) aus der Gruppe der Orthophosphorsäureester der folgenden Formel I

$$O=P(OR^3)_{3-n}(OH)_n$$
 mit

n = 0, 1 oder 2 und

R<sup>3</sup> = ein gegebenenfalls substituierter linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl,
-Acyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl- oder -Alkoxyalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkyl- oder
C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest oder ein Triorganosilyl- oder Diorganoalkoxysilylrest, der
innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann, und/oder Ester
der Polyphosphorsäure,

gegebenenfalls in einem Lösungsmittel.

Vorzugsweise ist  $R^3 = C_1 - C_{30} - Alkyl$ .

Als Lösungsmittel sind Wasser, polare oder apolare organische Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole, aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe und/oder Polydimethylsiloxane geeignet. Diese oberflächenmodifizierten Füllstoffe sind hydrophob.

- 10 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanmassen als Dichtstoff, Kleber oder Beschichtungsmaterial.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der oberflächenmodifizierten Füllstoffe in Polysiloxanmassen, Kunststoffen, wie z.B. PVC, Thermoplasten, Kautschuk, Polysulfid-Dichtmassen, Polyurethanmassen, Farben oder Lacken.

5

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung ohne jedoch begrenzend zu wirken.

- 11 -

#### **Beispiele**

5

10

25

# Allgemeine Arbeitsweise bei der Herstellung und Beurteilung der Massen

Die Herstellung der Massen erfolgte in einem 11-Plantenmischer entsprechend den im folgenden aufgeführten Beispielen. Nach Abschluß der Herstellung wurden die Massen in Kunststoffkartuschen gefüllt. Aus den verschlossenen Kartuschen wurde Material für die entsprechenden weiteren Prüfungen entnommen.

Das Vernetzungsverhalten der Polysiloxanmassen wurde auf einer Glasplatte geprüft, wozu die Pasten in einer Schichtdicke von 2 mm auf einer Fläche von 40 mal 60 mm aufgetragen wurden. Nach 24 Stunden wurde die Durchhärtung des Material bis zur Glasoberfläche geprüft.

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate wurden die Pasten in 2 mm dicken Schichten ausgezogen und nach 14-tägiger Aushärtung bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit nach DIN 53 504 geprüft. Die Härte wurde nach 21 Tagen entsprechend DIN 53505 ermittelt.

Die Lagerfähigkeit der Produkte wurde so beurteilt, daß die Pasten in einer verschlossenen Aluminiumtube bei 50°C gelagert wurden. Im Wochenabstand wurden Proben entnommen und auf Vernetzung geprüft. Waren die Proben 1 Woche nach der Entnahme einwandfrei vernetzt, so galt der Test als bestanden. Die Prüfung der Lagerfähigkeit bei 50°C ist eine bei der Dichtstoffbeurteilung gebräuchliche Methode, die es ermöglicht, in relativ kurzen Zeiträumen die Lagerfähigkeit der Produkte in der Praxis abzuschätzen.

#### Beispiele 1 bis 8

In einem Planetenmischer wurden 44,0 Gew.-Teile eines Polydimethylsiloxans mit Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH-Endgruppen, das eine Viskosität von 50 Pas bei 25°C besaß, mit 45,0 Gew.-Teilen einer mit Stearinsäure behandelten gefällten Kreide (spezifische Oberfläche BET 19 m<sup>2</sup>/g) unter Zusatz verschiedener Phosphorsäureester zu einer homogenen Paste vermischt. Es fanden folgende Verbindungen Einsatz:

- 12 -

Beispiel 1: Di-2-ethylhexylphosphat

Beispiel 2: Mono-2-ethylhexylphosphat

Beispiel 3: Mono-isodecylphosphat

Beispiel 4: 1:1 Gemisch aus Mono- und Di-isononylphosphat

5 Beispiel 5: Trimethylsilyl-di-2-ethylhexylphosphat

> Beispiel 6: Trimethylsilyl-di-2-ethylhexylphosphat

Beispiel 7: Bis-(trimethylsilyl)-mono-2-ethylhexylphosphat

Beispiel 8: Tris-(trimethylsilyl)phosphat.

Anschließend wurden 8,0 Gew.-Teile eines Polydimethylsiloxans mit -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Endgruppen und 2,5 Gew.-Teile Methyltrimethoxysilan untergerührt und die Paste 10 durch Zugabe von 1,0 Gew.-Teilen Diisobutyl-bisacetessigsäureethylester-titanat sowie 0,1 Gew.-Teilen N-Amino-ethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan vervollstän-

Die Massen der Beispiele 1 bis 8 härteten innerhalb von 24 Stunden einwandfrei 15 bis zur Glasplatte durch. Die weiteren Eigenschaften der Massen können Tabelle 1. entnommen werden.

# Vergleichsbeispiel 9

25

Der Ansatz der Beispiele 1 bis 8 wurde wiederholt, wobei auf eine Zugabe des Phosphorsäureesters verzichtet wurde. Auch diese Masse war nach 24 Stunden 20 vollständig durchgehärtet. Die Prüfung der Lagerfähigkeit und der mechanischen Eigenschaften zeigte jedoch, daß das Produkt nur unzureichende Eigenschaften aufweist. Die Lagerfähigkeit von nur 2 Wochen bei 50°C und die schlechten mechanischen Eigenschaften wie hohe Härte, niedrige Dehnung und hoher E-Modul schränken die Einsatzmöglichkeit eines solchen Produktes aufgrund der technischen Nachteile sehr stark ein.

- 13 -

## Vergleichsbeispiel 10

5

Der Ansatz des Beispiels 9 wurde unter Zugabe von 1,5 Gew.-Teilen Dodecylbenzolsulfonsäure wiederholt. Der Dichtstoff härtete nach 24 Stunden vollständig
durch. Die Lagerfähigkeit des Produktes unterscheidet sich nicht von der des
Vergleichsbeispieles 5 ohne jeglichen Zusatz und ist mit nur 2 Wochen bei 50°C
nicht ausreichend. Die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisates liegen auf
hohem Niveau und weisen eine hohe Bruchdehnung und einen niedrigen E-Modul
auf (Tabelle 1).

10

15

Tabelle 1: Prüfergebnisse der Beispiele 1 bis 10

Bsp Nr.	Gew Teile Phosphat	Härte Shore A	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Reiß- festig- keit [N/mm <sup>2</sup> ]	Lagerstabi- lität <sup>1)</sup> bei 50°C [Wochen]
1	1,5	28	880	0,49	2,0	4
2	1,0	17	820	0,41	1,7	10
3	1,1	23	780	0,45	1,7	10
4	1,3	23	780	0,46	1,8	10
5	1,0	33	630	0,63	2,0	6
6	1,25	31	930	0,50	2,34	6
7	1,0	28	830	0,50	2,11	14
8	1,0	30	500	0,45	1,99	14
9 <sup>2)</sup>	-	35	640	0,67	2,6	2 <sup>3)</sup>
10 <sup>2)</sup>	1,5 <sup>4)</sup>	24	930	0,44	2,0	2 <sup>3)</sup>

- nach der angegebenen Zeit waren die Produkte noch in einwandfreiem Zustand
   Vergleichsbeispiel
- 3) Masse härtet nach 3 Wochen nicht mehr aus. Das Produkt ist deutlich geschädigt
- 4) Dodecylbenzolsulfonsäure

### **Patentansprüche**

- 1. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend
  - a) mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, das endständig als reaktionsfähigen Rest mindestens eine der folgenden Gruppen enthält

-O-SiR
$$^1$$
<sub>2</sub>OH, -O-SiR $^1$ (OR $^2$ )<sub>2</sub>, -O-Si(OR $^2$ )<sub>3</sub>,

wobei

- $R^1$  gegebenenfalls substituierte  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl- oder  $C_2$ - $C_8$ -Alkenylreste und
- 10  $R^2$  gegebenenfalls substituierte lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- oder  $C_2$ - $C_8$ -Alkoxyalkylreste bedeuten, und  $R^1$  und  $R^2$  innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können,
- b) mindestens einen basischen Füllstoff und gegebenenfalls weitere Füllstoffe,
  - mindestens eine Phosphorverbindung aus der Gruppe der Orthophosphorsäureesters der folgenden Formel I

$$O=P(OR^3)_{3-n}(OH)_n$$

mit

- n = 0, 1 oder 2 und
- R<sup>3</sup> = ein gegebenenfalls substituierter linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, -Acyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl- oder -Alkoxyalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkyl- oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylrest oder ein Triorganosilyl- oder Diorganoalkoxysilylrest, der innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann,

und/oder eines Esters der Polyphosphorsäure,

d) mindestens ein Alkoxysilanvernetzer der Formel

$$R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$$
,

mit

5 x = 0 und 1,

 $R^1$  und  $R^2$  innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können,

bedeuten,

- e) mindestens eine metallorganische Verbindung und
- 10 gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.
  - Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzungsfähige Polysiloxan a) eine Viskosität zwischen 0,1 und 1000 Pas besitzt.
- Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach einem der Ansprüche 1
   bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die basischen Füllstoffe b) gefällte oder gemahlene Kreiden sind.
- Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung c) ein Ester der Orthophosphorsäure mit mindestens einem gegebenenfalls substituierten linearen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylrest R<sup>3</sup> ist.
  - 5. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoxysilanvernetzer d) Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxy-

- 17 -

silan, Methyltri-(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan ist.

- Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis
   dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Verbindung e) eine organische Titan- oder Zinnverbindung ist.
- 7. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsstoffe f) Weichmacher, Katalysatoren, Haftmittel, Pigmente, Fungizide sind.
- 8. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus

100 Gew.-Teilen a),
10 bis 250 Gew.-Teilen b),
0,1 bis 25 Gew.-Teilen c),
1 bis 30 Gew.-Teilen d),
0,1 bis 20 Gew.-Teilen e) sowie
0 bis 240 Gew.-Teilen f) bestehen.

5

15

- 9. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Hilfsstoff f) folgende Zusammensetzung aufweist:
- 20 0-100 Gew.-Teile Weichmacher,
  0-20 Gew.-Teile Haftmittel,
  0-100 Gew.-Teile Pigmente,
  0-20 Gew.-Teile Fungizide,
- wobei die Summe aller Komponenten f) in der Mischung höchstens 25 240 Gew.-Teile ergibt.
  - 10. Verfahren zur Herstellung der kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem vorgelagerten Arbeitsgang die basischen Füllstoffe b) und die

Phosphorverbindung c), gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, vermischt werden.

Oberflächenmodifizierte Füllstoffe, erhältlich durch die Umsetzung von mindestens einem basischen Füllstoff b) mit mindestens einer Phosphorverbindung c) aus der Gruppe der Orthophosphorsäureester der folgenden Formel I

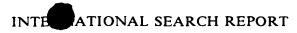
$$O=P(OR^3)_{3-n}(OH)_n$$
 mit

n = 0, 1 oder 2 und

10 R<sup>3</sup> = ein gegebenenfalls substituierter linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, -Acyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl- oder -Alkoxyalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkyl- oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest oder ein Triorganosilyl- oder Diorganoalkoxysilylrest, der innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann, und/oder Ester der Polyphosphorsäure,

gegebenenfalls in einem Lösungsmittel.

- 15 12. Verwendung der oberflächenmodifizierten Füllstoffe nach Anspruch 11 in Polysiloxanmassen, Kunststoffen, Farben oder Lacken.
  - 13. Verwendung der kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Dichtstoff, Kleber oder Beschichtungsmasse.



IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER C08K5/521 C08L83/04					
		and forting and IDC				
	to International Patent Classification (IPC) or to both national cl S SEARCHED	assilication and IPC	<del> </del>			
Minimum d	documentation searched (classification system followed by classif	ication symbols)	·			
IPC 6	C08K C08L					
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent t	nat such documents are included in the fields	searched			
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)	<u> </u>			
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.			
Υ	DE,A,23 05 270 (SHIN-ETSU) 9 Au see claims 1,5	gust 1973	1-13			
Y	EP,A,O 246 651 (TORAY) 25 November 1987 1- see column 5, line 56; claims 1,4; example 2					
Y	FR,A,2 415 132 (TEROSON) 17 Aug see claim 1	1-13				
Α	EP,A,O 608 888 (WACKER) 3 Augus see claim 1	1				
	•					
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are listed	in annex.			
i	tegories of cited documents:	"T" later document published after the int or priority date and not in conflict w				
conside	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention					
filing d	"E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to					
which i	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive ster when the					
catation or other special reason (as specified)  O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  and the considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combination being obvious to a person skilled						
P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family						
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report						
15	5 May 1996	0 5. 06.96				
Name and m	nailing address of the ISA	Authorized officer				
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk					
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lentz, J				

Information on patent family members

in ional Application No PCT/EP 96/00837

Patent document			PC1/EP 96/0083/		
cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
DE-A-2305270	09-08-73	JP-C- JP-A- JP-B- GB-A- US-A-	851637 48080658 51023977 1397053 3819549	31-03-77 29-10-73 21-07-76 11-06-75 25-06-74	
EP-A-246651	25-11-87	JP-B- JP-A- DE-D- DE-T- KR-B- US-A-	6039567 62275159 3788676 3788676 9511916 4727127	25-05-94 30-11-87 17-02-94 19-05-94 12-10-95 23-02-88	
FR-A-2415132	17-08-79	DE-A- GB-A,B	2802170 2012789	26-07-79 01-08-79	
EP-A-608888	03-08-94	DE-A- BR-A- CA-A- CN-A- FI-A- JP-A- NO-A- US-A-	4302393 9400361 2114514 1092086 940402 6256620 940251 5371165	04-08-94 16-08-94 29-07-94 14-09-94 29-07-94 13-09-94 29-07-94 06-12-94	

A. KLASS IPK 6	A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08K5/521 C08L83/04						
Nach der I	Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK						
B. RECHI	ERCHIERTE GEBIETE						
IPK 6	Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08K C08L						
Recherchie	rte aber meht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	soweit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen				
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (1	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)				
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
Υ	DE,A,23 05 270 (SHIN-ETSU) 9.August 1973 1- siehe Ansprüche 1,5						
Y	EP,A,O 246 651 (TORAY) 25.November 1987 siehe Spalte 5, Zeile 56; Ansprüche 1,4; Beispiel 2						
Y	FR,A,2 415 132 (TEROSON) 17.Augus siehe Anspruch 1	1-13					
A	EP,A,O 608 888 (WACKER) 3.August siehe Anspruch 1	1					
		<b>.</b>					
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie					
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  TS spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeda oder dem Prioritätsdatum veröffentlich worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumverständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder den Prioritätsdatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung on besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfin kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die Veröffentlichung von besonderer Bedeutung vor Ve							
	15.Mai 1996						
Name und I	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter					
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lentz, J					

onales Aktenzeichen PCT/EP 96/00837

- 1	Im Recherchenbericht		T		
L	angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	DE-A-2305270	09-08-73	JP-C- JP-A- JP-B- GB-A- US-A-	851637 48080658 51023977 1397053 3819549	31-03-77 29-10-73 21-07-76 11-06-75 25-06-74
	EP-A-246651	25-11-87	JP-B- JP-A- DE-D- DE-T- KR-B- US-A-	6039567 62275159 3788676 3788676 9511916 4727127	25-05-94 30-11-87 17-02-94 19-05-94 12-10-95 23-02-88
	FR-A-2415132	17-08-79	DE-A- GB-A,B	2802170 2012789	26-07-79 01-08-79
	EP-A-608888	03-08-94	DE-A- BR-A- CA-A- CN-A- FI-A- JP-A- NO-A- US-A-	4302393 9400361 2114514 1092086 940402 6256620 940251 5371165	04-08-94 16-08-94 29-07-94 14-09-94 29-07-94 13-09-94 29-07-94 06-12-94
1					